

(43) 国際公開日
2008 年 10 月 16 日 (16.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/123545 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/16 (2006.01) C30B 23/08 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) H01L 21/363 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/056566
- (22) 国際出願日: 2008 年 4 月 2 日 (02.04.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2007-098813 2007 年 4 月 4 日 (04.04.2007) JP
特願 2008-001474 2008 年 1 月 8 日 (08.01.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ローム株式会社 (ROHM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中原 健 (NAKAHARA, Ken) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP). 湯

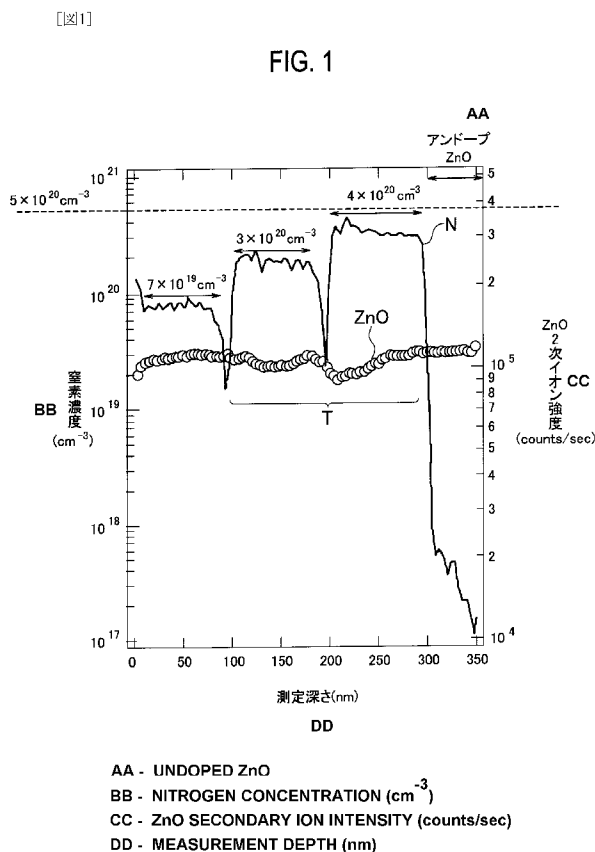
地 洋行 (YUJI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP). 田村 謙太郎 (TAMURA, Kentaro) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP). 赤坂 俊輔 (AKASAKA, Shunsuke) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP). 川崎 雅司 (KAWASAKI, Masashi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 大友 明 (OHTOMO, Akira) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 塚崎 敦 (TSUKAZAKI, Atsushi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門 零平タワー Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ZnO THIN FILM

(54) 発明の名称: ZnO 系薄膜



(57) Abstract: Provided is a p-type impurity doped ZnO thin film which can be applied to various devices. The acceptor concentration of a p-type dopant is set at $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ or less by means of an $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ film ($0 \leq x < 0.5$) which is formed on a substrate. When the acceptor concentration is over $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, mixed crystal of a p-type impurity and a basic ZnO crystal is generated, and a high-quality ZnO thin film doped to be p-type is not obtained, which fact can be recognized through a change in ZnO secondary ion intensity.

(57) 要約: 様々なデバイスに適用できる p 型不純物がドーピングされた ZnO 系薄膜を提供する。基板上に形成された $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜 ($0 \leq x < 0.5$) で、p 型ドーパントのアクセプタ濃度を、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下になるように形成する。アクセプタ濃度が、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えてくると、p 型不純物と母体となる ZnO 結晶との混晶化が発生し、p 型にドーピングされた良質の ZnO 系薄膜とならない。これは、ZnO 2 次イオン強度に変化が見られることでわかる。



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則4.17(iii))

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

ZnO系薄膜

技術分野

[0001] 本発明は、p型不純物がドーピングされたMgZnO膜からなるZnO系薄膜に関する。

背景技術

[0002] 単体元素が気体であるような元素を含む化合物として、例えば、窒化物や酸化物等がある。窒化物は、青色LEDの産業的な成功により、大きな市場と多様な研究テーマを生み出した。一方、酸化物はYBCOに代表される超伝導酸化物、ITOに代表される透明導電物質、 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ に代表される巨大磁気抵抗物質など、従来の半導体や金属、有機物質では不可能なほどの多様な物性を持っており、ホットな研究分野の一つである。

[0003] 一般に、半導体では、母体となる物質に制御された量の不純物を意図的に添加するというドーピングが行われており、このドーピングにより半導体の様々な機能が引き出される。酸化物でもドーピングは行われているが、酸化物では金属をドーピング材料に選ぶと、いくらでも元素数の多い酸化物が可能なおことからわかるように複合酸化物を作りやすい。その上、酸素に対する金属の価数は複数あることがしばしば見られ、ドーピング制御の上では望ましくない。そこで酸素側を置換するドーピングが考えられるが、金属元素以外を選ぶとなると殆どが気体元素であり、気体元素をドーピング材料として選ぶことになる。

[0004] 酸化物の一種であるZnOを例にとると、ZnOはその多機能性、発光ポテンシャルの大きさなどが注目されていながら、なかなか半導体デバイス材料として成長しなかった。その最大の難点は、アクセプタードーピングが困難で、p型ZnOを得ることができなかったためである。

[0005] しかし、近年、非特許文献1や2に見られるように、技術の進歩により、p型ZnOを得ることができるようになり、発光も確認されるようになり、非常に研究が盛んである。また、特許文献1には、p型ZnO薄膜を形成する上での条件が記載されている。

特許文献1:US特許6410162号公報

非特許文献1:A.Tsukazaki et al., JJAP 44 (2005) L643

非特許文献2:A.Tsukazaki et al Nature Material 4 (2005) 42

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、特許文献1には、アクセプタ濃度の下限値や抵抗率、キャリア移動度の範囲は記載されているが、アクセプタ濃度の上限値等への言及はない。しかし、p型不純物のドーピング量によっては、ドーパされるZnO系薄膜の母体の結晶性に変化が生じたり、ドーパされた不純物がp型を示さなかったり、どんな元素でも酸化物は存在するので複合酸化物が異相として形成されたり、また、Mgを含むZnO系薄膜にあっては、Mgの組成比率によるドーパントの活性化率等の特性の変化等が考えられるが、これらの問題については指針ができておらず、ZnO系薄膜を用いてデバイスを構成する場合には、決して十分な条件ではない。

[0007] 本発明は、上述した課題を解決するために創案されたものであり、様々なデバイスに適用できるp型不純物がドーピングされたZnO系薄膜を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、基板上に形成され、少なくとも1種のp型ドーパントを含有し、 $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下のアクセプタ濃度を有する $\text{Mg}_x \text{Zn}_{1-x} \text{O}$ 膜 ($0 \leq x < 0.5$) からなることを特徴とするZnO系薄膜である。

[0009] また、請求項2記載の発明は、前記 $\text{Mg}_x \text{Zn}_{1-x} \text{O}$ 膜のMg組成Xは0.39未満であることを特徴とする請求項1記載のZnO系薄膜である。

[0010] また、請求項3記載の発明は、前記 $\text{Mg}_x \text{Zn}_{1-x} \text{O}$ 膜のMg組成Xは0.26未満であることを特徴とする請求項1記載のZnO系薄膜である。

[0011] また、請求項4記載の発明は、前記p型ドーパントはVB族から選択された元素であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のZnO系薄膜である。

[0012] また、請求項5記載の発明は、前記選択された元素は窒素であることを特徴とする請求項4記載のZnO系薄膜である。

[0013] また、請求項6記載の発明は、前記基板がZnO系材料で形成されていることを特徴とする請求1～請求項5のいずれか1項に記載のZnO系薄膜である。

[0014] また、請求項7記載の発明は、前記基板主面の法線が、前記 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜における結晶軸のc軸から傾いていることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のZnO系薄膜である。

[0015] また、請求項8記載の発明は、前記基板主面の法線が、基板結晶軸のc軸から傾いていることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のZnO系薄膜である。

[0016] また、請求項9記載の発明は、前記基板主面の法線の傾き方向がm軸方向であることを特徴とする請求項7又は請求項8のいずれか1項に記載のZnO系薄膜である。

発明の効果

[0017] 本発明のZnO系薄膜は、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜($0 \leq x < 0.5$)からなり、p型不純物濃度を $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下になるように形成しているので、p型不純物と母体となるZnO結晶との混晶化を防ぐことができ、p型にドーピングされた良質のZnO系薄膜を作製することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、ZnO薄膜における窒素濃度とZnO2次イオン強度との関係を示す図である。

[図2]図2は、ZnOと MgZnO とにおける窒素濃度を比較した図である。

[図3]図3は、 MgZnO 層を最上層に形成した半導体素子を示す図である。

[図4]図4は、図3の最上層の膜厚、Mg組成比率、窒素濃度を変化させたパターンを示す図である。

[図5]図5は、図4のパターン毎に、電流－電圧特性を測定した曲線を示す図である。

[図6]図6は、 MgZnO の電気特性を示す図である。

[図7]図7は、M面の化学的安定性を示す図である。

[図8]図8は、M面の化学的安定性を示す図である。

[図9]図9は、M面の熱的安定性を示す図である。

[図10]図10は、基板主面法線のa軸方向のオフ角が異なる $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板表面状

態を示す図である。

[図11]図11は、基板主面法線がm軸方向にオフ角を有する $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板上に成膜した表面を示す図である。

[図12]図12は、基板主面法線と基板結晶軸であるc軸、m軸、a軸との関係を示す図である。

[図13]図13は、基板主面法線の傾斜状態及びステップエッジとm軸との関係を示す図である。

[図14]図14は、基板主面法線がm軸方向にのみオフ角を有する場合の基板表面を示す図である。

[図15]図15は、基板主面法線がm軸方向及びa軸方向にオフ角を有する場合の基板表面を示す図である。

[図16]図16は、Mgの組成比率Xを変化させて結晶成長させた $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層の表面状態を示す図である。

符号の説明

- [0019]
- 1 ZnO基板
 - 2 ZnO層
 - 3 $\text{Mg}_{0.1}\text{ZnO}$ 層
 - 4 MQW層
 - 5 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 以下、図面を参照して本発明の一実施形態を説明する。図1はZnO薄膜の性質の変化と窒素ドーピング量との関係を示す。まず、形成されるZnO薄膜の結晶性を良くするためには、成長温度を高くする必要があるが、良好な結晶性を維持できる成長温度では窒素がほとんどドーピングされないという性質がある。これは、酸素の化学活性が高いため、亜鉛が窒素とはなかなか化合しないために発生する。また、窒素をドーピングする場合、Znリッチ条件が必要である(K.Nakahara et al., Journal of Crystal Growth Vol.237-239(2002)p.503-508)ことがわかっているが、成長温度を高く設定しているため、Zn供給比を上げ下げしても、実効的なZnリッチ条件にはなかなかならず、

酸素供給を減らす方が簡便で実効性が高い。

- [0021] そこで、発明者らが見出した手法(特願2007-79805)に基づいて、酸素供給量を減少させて窒素ドーピング量を増加させた。例えば、酸素供給に酸素ラジカルセルを使った場合、酸素ラジカルセルへの酸素ガスの流入量減少又は高周波出力減少で窒素濃度ドーピング量を増加させることができる。
- [0022] 図1はこのようにして窒素(N)濃度を変えて、アンドープZnO基板上に成長させた窒素ドープZnO薄膜の窒素濃度を2次イオン質量分析法(SIMS:Secondary Ion Mass Spectrometry)により調べた結果である。図1では、Nで表された窒素濃度曲線は、 $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と3段階に変化しているが、各窒素濃度に対応するZnO2次イオン強度を見ると、Tで示された領域、すなわち窒素濃度が 10^{19} cm^{-3} 後半から 10^{20} cm^{-3} 真中にかけて変化しており、 10^{20} cm^{-3} に入り始めたところから、ZnO2次イオン強度に変化が見られる。
- [0023] SIMSにおける2次イオン強度は母体の材料で決まっており、母体の材料が変化すれば変化する(マトリックス効果)。ZnOの2次イオン強度が変化するということは、マトリックスが変化していることを表し、これはZnOという母体が混晶化によりZnON等のZnOでない母体へ変化していることを表し、半導体的なドーピングという概念を超えており、目的とする半導体デバイス用の薄膜とは異なってしまい使えない。なお、Gaにおけるマトリックス変化による2次イオン強度の変化例は、例えば、「Ken Nakahara et al., Applied physics Letters Vol.79(2001)4139」に記載されている。
- [0024] また図2に示すのは、アンドープZnO基板上に製膜された、MgZnOとZnOの窒素ドープ薄膜の交互積層のSIMS結果である。すなわち、図2に示すL5の領域がアンドープZnO基板を、L2とL4の領域が窒素ドープZnO薄膜を、L1の領域が窒素ドープ $\text{Mg}_{0.23}\text{ZnO}$ を、L3の領域が $\text{Mg}_{0.15}\text{ZnO}$ となっている。
- [0025] L1とL3の領域を比較してもわかるように、窒素ドーピング量は、Mgの組成に因らずほとんど変化していない。また、L2及びL4の領域とL1及びL3の領域とを比較してもわかるように、窒素ドーピング量は、Mgを含有するかないかによってもほとんど影響がないことがわかる。以上より、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜($0 \leq x < 0.5$)薄膜では、母体の結晶を保持するために、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下のアクセプタ濃度でなければならないこ

とがわかる。

[0026] 次に $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜のMg組成に上限があることを示すのが、図16、4、5である。まず、図16は、ZnO基板上に窒素ドーパ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜をMg組成比率(Xの値)を変化させて成長させ、この $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜表面をAFM(原子間力顕微鏡)を用い、 $20\mu\text{m}$ 四方の視野でスキャンした画像を示す。図16(a)は、窒素ドーパ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜のMg組成比率Xが0.06、図16(b)はMg組成比率Xが0.11、図16(c)はMg組成比率Xが0.21、図16(d)はMg組成比率Xが0.39の場合の表面画像を示す。図16(a)～(c)までは、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜表面に荒れは生じていないが、図16(d)では、相当、凹凸が発生していることがわかる。表面に荒れが生じた $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜は、デバイス作製上、様々な問題を発生させるので、これを用いることはできない。したがって、表面荒れの観点から、少なくとも $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜のMg組成比率Xは、0.39未満でなければならないことがわかる。

[0027] 次に、表面荒れ以外の観点から $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜のMg組成に上限があることを示すのが図4、5である。図4、5は、図3に示す積層体からなる半導体素子を作製して調べた。ZnO基板1上に、ZnO層2を膜厚10nm、 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ 層3を膜厚100nm、MQW層4を膜厚72nmと順に成長させた後、成長を一旦停止し、窒素源であるラジカルソースを1～2分間ウォームアップさせてから、窒素ドーパ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層5を成長させた。最上層の窒素ドーパ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層5のみ膜厚、Mg組成比率(Xの値)、窒素ドーピング量を色々変えて、半導体素子の特性を調べた。ここで、MQW層4は、Multi-Quantum Wellの略で、膜厚6nmの $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ 層と膜厚2nmのZnO層を交互に6周期積層した多層膜で構成されている。

[0028] また、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層5については、図4の組み合わせパターンで形成した。パターンAとパターンBでは、Mg組成比率は15%で共通であるが、膜厚と窒素濃度が異なり、パターンCとパターンDでは、Mg組成比率は26%で共通であるが、膜厚と窒素濃度が異なる。

[0029] そして、図4の各パターンに対する図3の半導体素子に電圧を加えて、電圧－電流特性を調べたのが図5である。図5(a)は図4のパターンAに、図5(b)は図4のパターンBに、図5(c)は図4のパターンCに、図5(d)は図4のパターンDに、各々対応して

いる。図5(a)、(b)からわかるように、MgZnOのMg組成比率が15%の場合、半導体素子はダイオード特性を示している。

[0030] しかし、図5(c)、(d)からわかるように、MgZnOのMg組成比率が26%の場合、ダイオード特性を示さない。図4、5のデータから、MgZnOをデバイスに構成しようとするとMg組成比率に上限があることがわかる。ドーピング技術の進展、非特許文献2に記載の温度変調法により、この26%の組成以上であっても、デバイスは構成できるようになることも考えられるが、現状の単純なドーピング技術の範囲内では、少なくともMg組成比率は26%未満とすることが望ましいと言える。

[0031] 次に、ZnO薄膜のアクセプタとしては、窒素以外では窒素(N)が属するVB族の元素が考えられるが、これらの元素についてp型不純物に適しているものを調べた。図6は、ZnO薄膜のp型不純物として窒素の代わりにVB族の燐(P)を用い、燐ドーブZnOの電気特性を示すものである。図6の横軸は Zn_3P_2 セル温度($^{\circ}\text{C}$)を示し、X1のグラフ(白丸)は燐ドーブZnOの膜厚を、X2のグラフ(黒四角)はキャリア濃度(cm^{-3})を、X3のグラフ(黒三角)は電子移動度を示す。この図からわかるように、キャリア濃度が増加するにつれて、燐ドーブZnO薄膜内の電子移動度が低下している。

[0032] このように、燐のドーブをSIMSで確認したところ、全てn型であり、アクセプタとして働かないことがわかる。P(燐)単体ではなく、Pの化合物である Zn_3P_2 、 P_2O_5 、GaP等と材料を変えてドーピングを行ったが、いずれも同じ結果であり、窒素がp型ドーパントとしては最も適性が良いと言える。

[0033] 次に、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜の主面におけるc軸をm軸方向に傾斜させた場合の効果について、発明者らによって出願された特願2006-160273を参照して説明する。 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板11は、図12に示されるように、+C面を有する基板主面の法線がc軸から傾斜しており、少なくともc軸からm軸方向に傾斜させた法線を持つ基板主面となるように研磨されている。図12は、基板主面の法線Zが、基板結晶軸のc軸から角度 Φ 傾斜し、かつ法線Zを基板結晶軸のc軸m軸a軸の直交座標系におけるc軸m軸平面に射影(投影)した射影(投影)軸がm軸の方へ角度 Φ_m 、c軸a軸平面に射影した射影軸がa軸の方へ角度 Φ_a 傾斜している場合を示す。

[0034] 図12のように、基板主面法線Zが傾斜している状態を、さらにわかりやすく、c軸m

軸a軸の直交座標系と法線Zとの関係について表わしたものが、図13(a)である。図12とは基板主面法線Zの傾斜する方向が変わっているだけであり、 Φ 、 Φ_m 、 Φ_a の意味するところは図12と同じであり、基板主面法線Zをc軸m軸a軸の直交座標系におけるc軸m軸平面に射影した射影軸A、c軸a軸平面に射影した射影軸Bが表わされている。

[0035] ここで、基板主面の法線をc軸からm軸方向に傾斜させている理由について説明する。図14(a)に示されるのは、+C面を有する基板主面の法線Zがa軸方向にも、m軸方向にも傾斜しておらず、+c軸と一致する場合の模式図である。基板11の主面の鉛直方向となる法線Zが+c軸方向と一致している場合であり、各a軸、m軸、c軸は直交している。

[0036] しかし、バルク結晶は、その結晶がもつ劈開面を使用しないかぎり、図14(a)のようにウエハ主面の法線方向がc軸方向と一致することがなく、C面ジャスト基板にこだわると生産性も悪くなる。現実には、ウエハ主面の法線Zはc軸から傾き、オフ角を有する。例えば、図14(b)に示されるように、主面の法線Zがc軸m軸平面内に存在し、かつ法線Zがc軸からm軸方向にのみ θ 度傾斜しているとすると、基板11の表面部分(例えばT1領域)の拡大図である図14(c)に表されるように、平坦な面であるテラス面11aと、法線Zが傾斜したことにより生じる段差部分に等間隔で規則性のあるステップ面11bとが生じる。

[0037] ここで、テラス面11aがC面(0001)となり、ステップ面11bはM面(10-10)に相当する。図のように、形成された各ステップ面11bは、m軸方向にテラス面11aの幅を保ちながら、規則的に並ぶことになる。すなわち、テラス面11aと垂直なc軸と基板主面の法線Zとは θ 度のオフ角を形成する。

[0038] 図14(c)の状態は、図13で言えば、 $\theta_s = 90$ 度の場合に相当する。なお、図13のステップエッジは、ステップ面11bによる段差部分をa軸m軸平面に投影したものである。このように、ステップ面をM面相当面となるようにすれば、主面上に結晶成長させたZnO系半導体層においては平坦な膜とすることができる。主面上にはステップ面11bによって段差部分が発生するが、この段差部分に飛来した原子は、テラス面11aとステップ面11bの2面との結合になるので、テラス面11aに飛来した場合よりも原子

は強く結合ができ、飛来原子を安定的にトラップすることができる。

[0039] 表面拡散過程で飛来原子がテラス内を拡散するが、結合力の強い段差部分や、この段差部分で形成されるキンク位置にトラップされて結晶に組み込まれることによって結晶成長が進む沿面成長により安定的な成長が行われる。このように、基板主面法線が少なくともm軸方向に傾斜した基板上に、ZnO系半導体層を積層させると、ZnO系半導体層はこのステップ面11bを中心に結晶成長が起こり、平坦な膜を形成することができる。このようにして、基板11上に平坦な $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜を作製できた場合には、基板11のc軸と $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜のc軸とは平行となるので、基板11の主面法線Zがc軸から Φ 度傾いている場合は、基板11上の $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜における結晶軸のc軸から見ても Φ 度傾いていることになる。

[0040] 以上のように、主面の法線Zがc軸m軸平面内に存在し、かつ法線Zがc軸からm軸方向にのみ傾斜させることが望ましいのであるが、より実際的には、m軸方向のみ傾斜させて切り出す場合に限定することは困難で、生産技術としては、a軸への傾きも許容し、その許容度を設定することが必要となる。例えば、図13に示されるように、基板主面の法線Zが、基板結晶軸のc軸から角度 Φ 傾斜し、かつ法線Zを基板結晶軸のc軸m軸a軸の直交座標系におけるc軸m軸平面に射影した射影軸がm軸の方へ角度 Φ_m 、c軸a軸平面に射影した射影軸がa軸の方へ角度 Φ_a 傾斜するように主面を作製するようにしても良い。ただし、この場合、ステップ面のステップエッジとm軸方向とのなす角 θ_s については、一定の範囲内にすることが必要であることが、発明者らにより実験的に確認された。

[0041] m軸方向にステップエッジが規則的に並んでいる状態になることが、平坦な膜を作製する上で必要なことであり、ステップエッジの間隔やステップエッジのラインが乱れると、前述した沿面成長が行われなくなるので、平坦な膜が作製できなくなる。

[0042] 図13のように、基板主面の法線Zがm軸方向及びa軸方向に傾斜している主面は、図15(a)のように表される。座標軸の設定等は、図14と同じである。図15(a)のように基板結晶軸であるc軸m軸a軸の直交座標系のa軸m軸平面に基板主面法線Zを投影した投影軸の方向をL方向として表す。基板11の表面部分(例えばT2領域)の拡大図を図15(b)に示す。平坦な面であるテラス面11cと、傾斜させることにより生じる

段差部分にステップ面11dが生じる。ここで、テラス面がC面(0001)となるが、図14の場合とは異なり、図15(a)より、法線Zはテラス面と垂直なc軸から角度 Φ 傾斜していることになる。

[0043] 基板主面の法線方向は、m軸方向だけでなく、a軸方向にも傾斜しているために、ステップ面が斜めに出て、ステップ面は、L方向に並ぶことになる。この状態は、図13に示されるようにL方向へのステップエッジ配列となって現われるが、M面が熱的、化学的に安定面であるため、a軸方向の傾斜角度 Φ_a によっては、斜めステップが綺麗には保たれず、ステップ面11dに凹凸ができ、ステップエッジの配列に乱れが生じて、主面上に平坦な膜を形成できなくなり、図11(b)のようになる。

[0044] 次に、前述した $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜又は基板のM面が熱的、化学的に安定であるということを示す。図9は、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板表面をAFMを用い、 $5\mu\text{m}$ 四方の視野でスキャンした画像であり、図7、8、10は、 $1\mu\text{m}$ 四方でスキャンした画像である。

[0045] 図9(a)は、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板の露出したA面を大気中 1100°C で2時間アニール処理した後、図9(b)は、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板の露出したM面を大気中 1100°C で2時間アニール処理した後の状態を示す。図9(b)では、綺麗な表面になっているのに対して、図9(a)では、ステップバンチングが生じるとともに、このステップ幅やステップエッジが乱れており、表面状態が悪い。このことから、M面が熱的に安定な面であるとわかる。

[0046] 一方、図8(a)には、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板における主面法線方向がc軸から Φ 度傾き、M面が綺麗に現われない図15(b)のような表面状態を示す。この表面を5%濃度の塩酸で30秒間エッチングを行った後の状態を図8(b)に示す。塩酸によるエッチングにより、図8(b)に表された六角形の領域で示すように、M面以外の面が除去されて、M面が特に現われてくることがわかる。

[0047] 他方、図7(a)は、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板における主面法線方向がc軸からm軸方向のみに傾斜した表面、図14(c)のような表面状態を示す。M面のステップエッジがm軸と垂直になって配列されていることが示されており、この表面を5%濃度の塩酸で30秒間エッチングを行った後の状態を図7(b)に示す。図7(b)に示されているように、エッチングした後でも、表面状態にほとんど変化がないことがわかる。以上の図7～図

9までのデータから、M面は化学的に安定な面であることが理解できる。

[0048] 図10に、成長面におけるC面を有する主面法線が、m軸方向のオフ角に加えて、a軸方向のオフ角を有する場合に、ステップエッジやステップ幅がどのように変化するかを示す。図13で説明したm軸方向のオフ角 Φ_m を0.4度に固定して、a軸方向のオフ角 Φ_a を大きくなるように変化させて比較した。これは、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板の切り出し面を変えることにより実現させた。 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基板の切り出し面を変える場合には、結晶ブールの位置をXRD(X線回折装置)で方位を指定すると精度良くカットできる。

[0049] a軸方向のオフ角 Φ_a を大きくなるように変化させると、ステップエッジとm軸方向のなす角 θ_s も大きくなる方向に変化するので、図10には、 θ_s の角度を記載した。図10(a)は、 $\theta_s = 85$ 度の場合であるが、ステップエッジもステップ幅も乱れていない。図10(b)は、 $\theta_s = 78$ 度の場合であるが、やや乱れがあるものの、ステップエッジやステップ幅を確認することができる。図10(c)は、 $\theta_s = 65$ 度の場合であるが、乱れが酷くなっており、ステップエッジやステップ幅を確認することができない。図10(c)の表面状態の上にZnO系半導体層をエピタキシャル成長させれば、平坦な膜を形成できない。この図10(c)の場合は、a軸方向への傾き Φ_a に換算すると0.15度に相当する。以上のデータにより、 $70\text{度} \leq \theta_s \leq 90\text{度}$ の範囲が望ましいことがわかる。

[0050] 上記のようなZnO系薄膜の形成方法について述べる。まず、ZnO系基板をロードロック室に入れ、水分除去のために、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr程度の真空環境で200°C、30分間加熱する。 1×10^{-9} Torr程度の真空を持つ搬送チャンバーを経由して、液体窒素で冷やされた壁面を持つ成長室に基板を導入し、MBE法を用いてZnO系薄膜を成長させる。

[0051] Znは7Nの高純度ZnをPBN製の坩堝に入れたクヌーセンセルを用い、260~280°C程度に加熱して昇華させることにより、Zn分子線として供給する。IIA族元素の一例としてMgがあるが、Mgも6Nの高純度Mgを用い、同様の構造のセルから300~400°Cに加熱して昇華させ、Mg分子線として供給する。

[0052] 酸素は6Nの O_2 ガスを用い、電解研磨内面を持つSUS管を通じて円筒の一部に小さいオリフィスを開けた放電管を備えたRFラジカルセルに0.1sccm~5sccm程

度で供給、100～500W程度のRF高周波を印加してプラズマを発生させ、反応活性を上げた酸素ラジカルの状態にして酸素源として供給する。プラズマは重要で、O₂生ガスを入れてもZnO系薄膜は形成されない。窒素は純N₂もしくは窒素化合物のガスを用いて、上記酸素と同様のRFラジカルセルに0.1sccm～5sccm程度で供給し、50W～500W程度のRF高周波を印加してプラズマを発生させ、反応活性を上げたNラジカル状態にして窒素源として供給する。

[0053] 基板は一般的な抵抗加熱であればSiCコートしたカーボンヒータを使う。Wなどでできた金属系ヒータは酸化してしまい使えない。他にもランプ加熱、レーザー加熱などで温める方法もあるが、酸化に強ければどの方法でもかまわない。

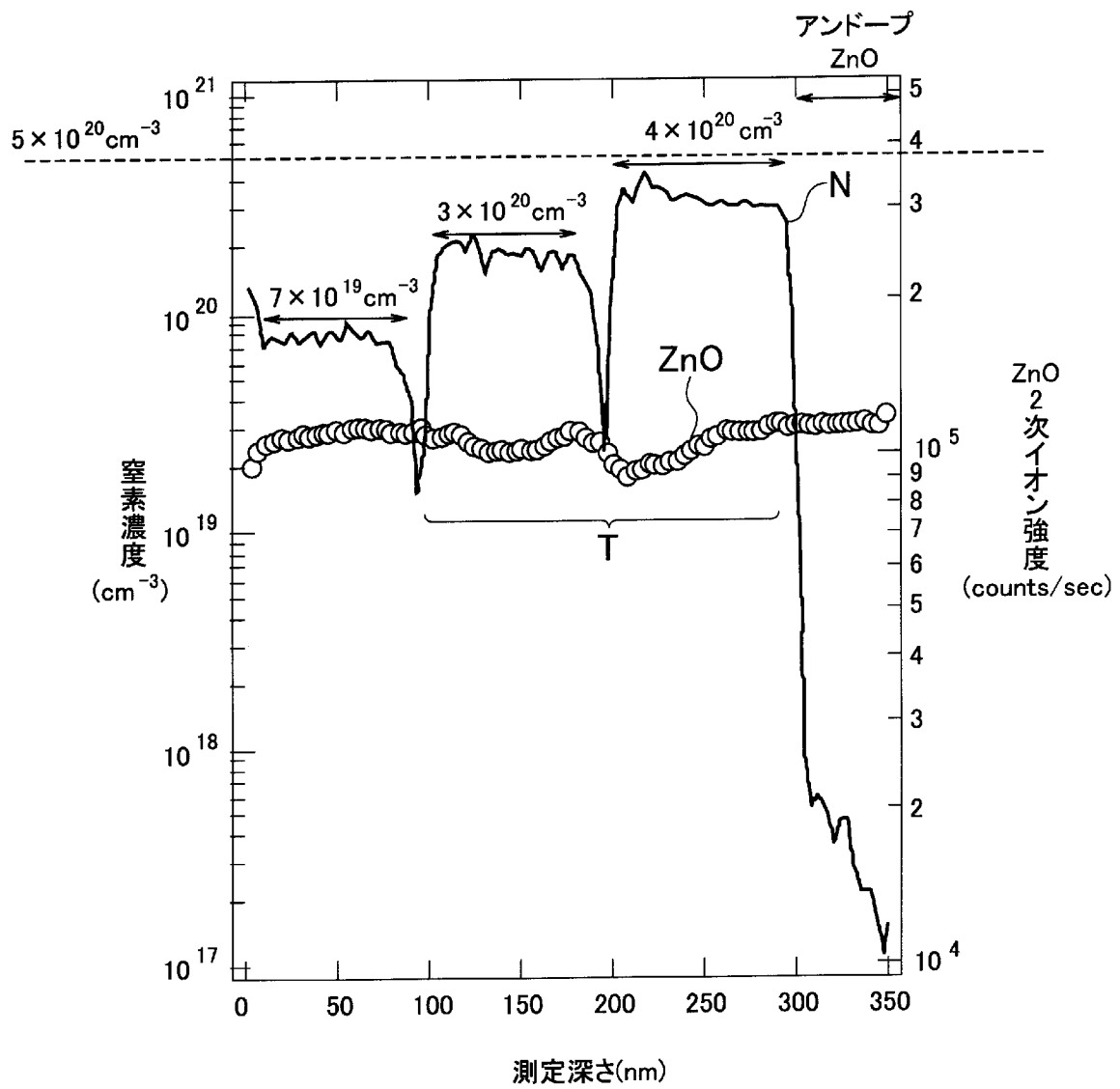
[0054] 750℃以上に加熱し、約30分、 1×10^{-9} Torr程度の真空中で加熱した後、酸素ラジカルセルとZnセルのシャッターを開けてZnO薄膜成長を開始する。また、MgZnO薄膜の場合は、Mgセルのシャッターも開けて薄膜成長を行い、窒素をドーピングする場合は、窒素ラジカルセルのシャッターも開ける。

請求の範囲

- [1] 基板上に形成され、少なくとも1種のp型ドーパントを含有し、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下のアクセプタ濃度を有する $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜($0 \leq x < 0.5$)からなることを特徴とするZnO系薄膜。
- [2] 前記 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜のMg組成Xは0.39未満であることを特徴とする請求項1記載のZnO系薄膜。
- [3] 前記 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜のMg組成Xは0.26未満であることを特徴とする請求項1記載のZnO系薄膜。
- [4] 前記p型ドーパントはVB族から選択された元素であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のZnO系薄膜。
- [5] 前記選択された元素は窒素であることを特徴とする請求項4記載のZnO系薄膜。
- [6] 前記基板がZnO系材料で形成されていることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のZnO系薄膜。
- [7] 前記基板主面の法線が、前記 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜における結晶軸のc軸から傾いていることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のZnO系薄膜。
- [8] 前記基板主面の法線が、基板結晶軸のc軸から傾いていることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のZnO系薄膜。
- [9] 前記基板主面の法線の傾き方向がm軸方向であることを特徴とする請求項7又は請求項8のいずれか1項に記載のZnO系薄膜。

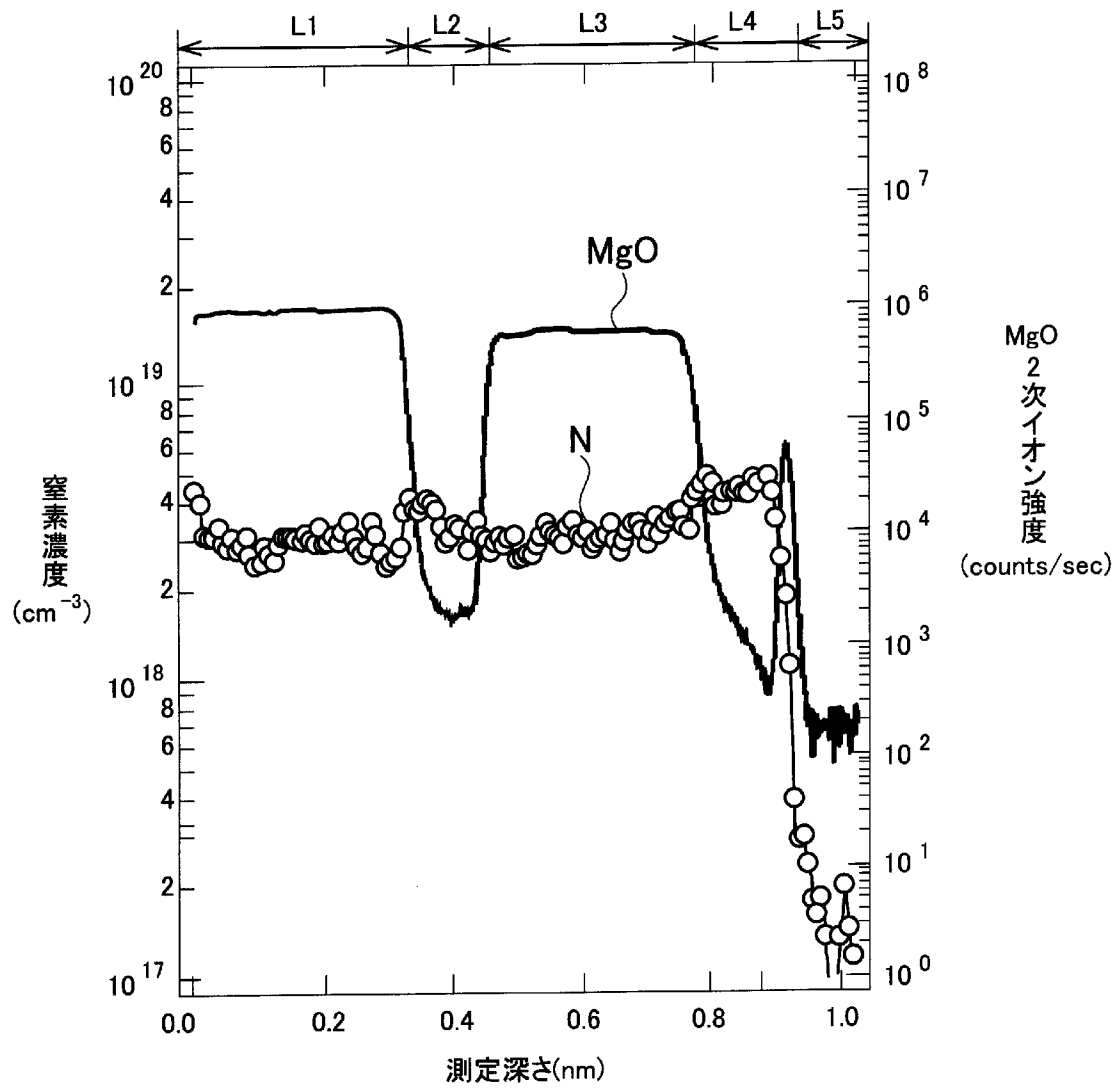
[図1]

FIG. 1



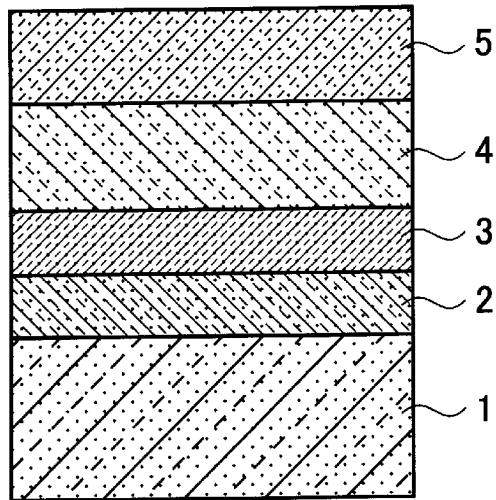
[図2]

FIG. 2



[図3]

FIG. 3



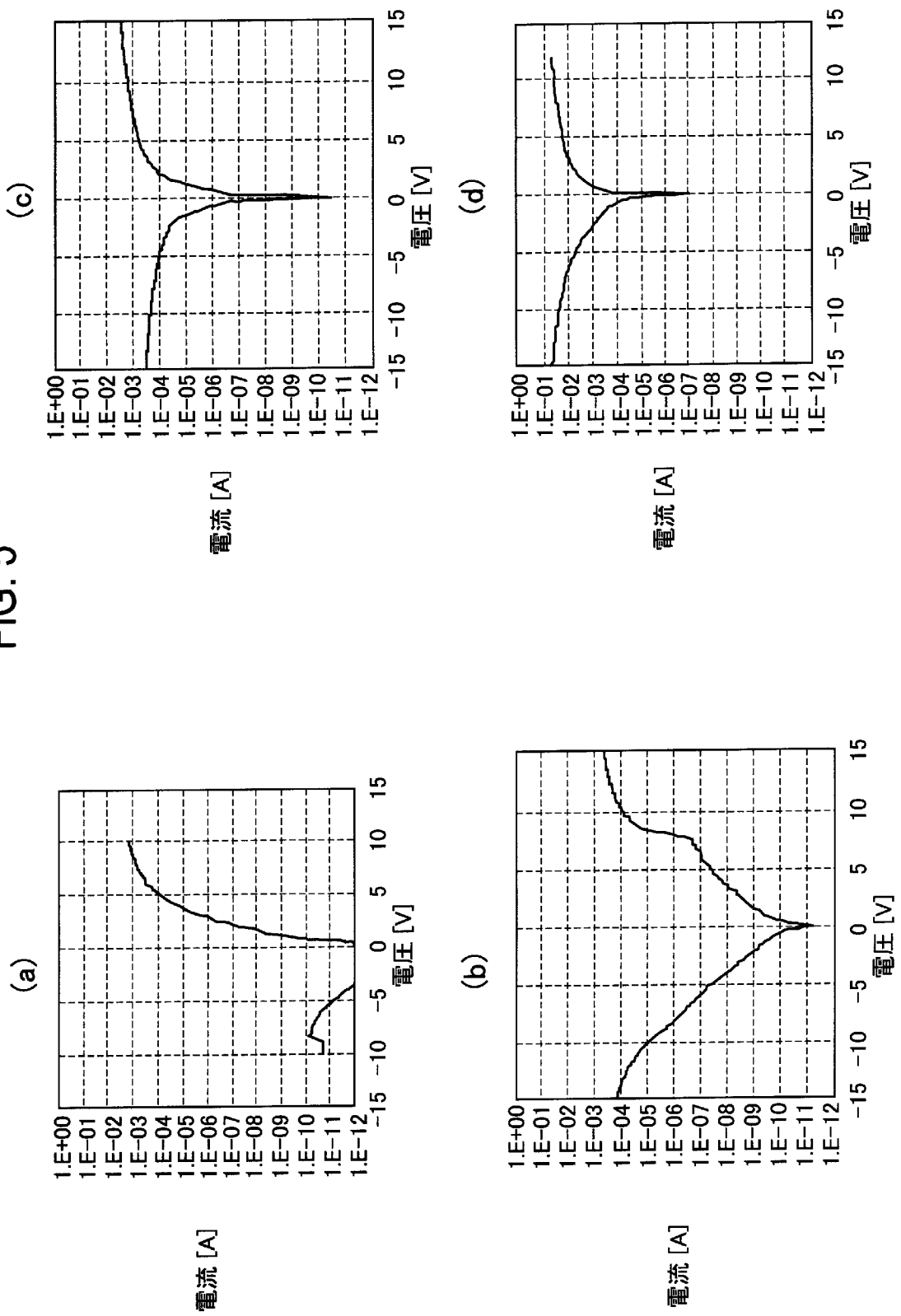
[図4]

FIG. 4

パターン	膜厚(nm)	Mg組成比率 (%)	窒素濃度 (cm ⁻³)
A	100	15	1×10^{20}
B	200	15	5×10^{19}
C	100	26	5×10^{19}
D	200	26	1×10^{20}

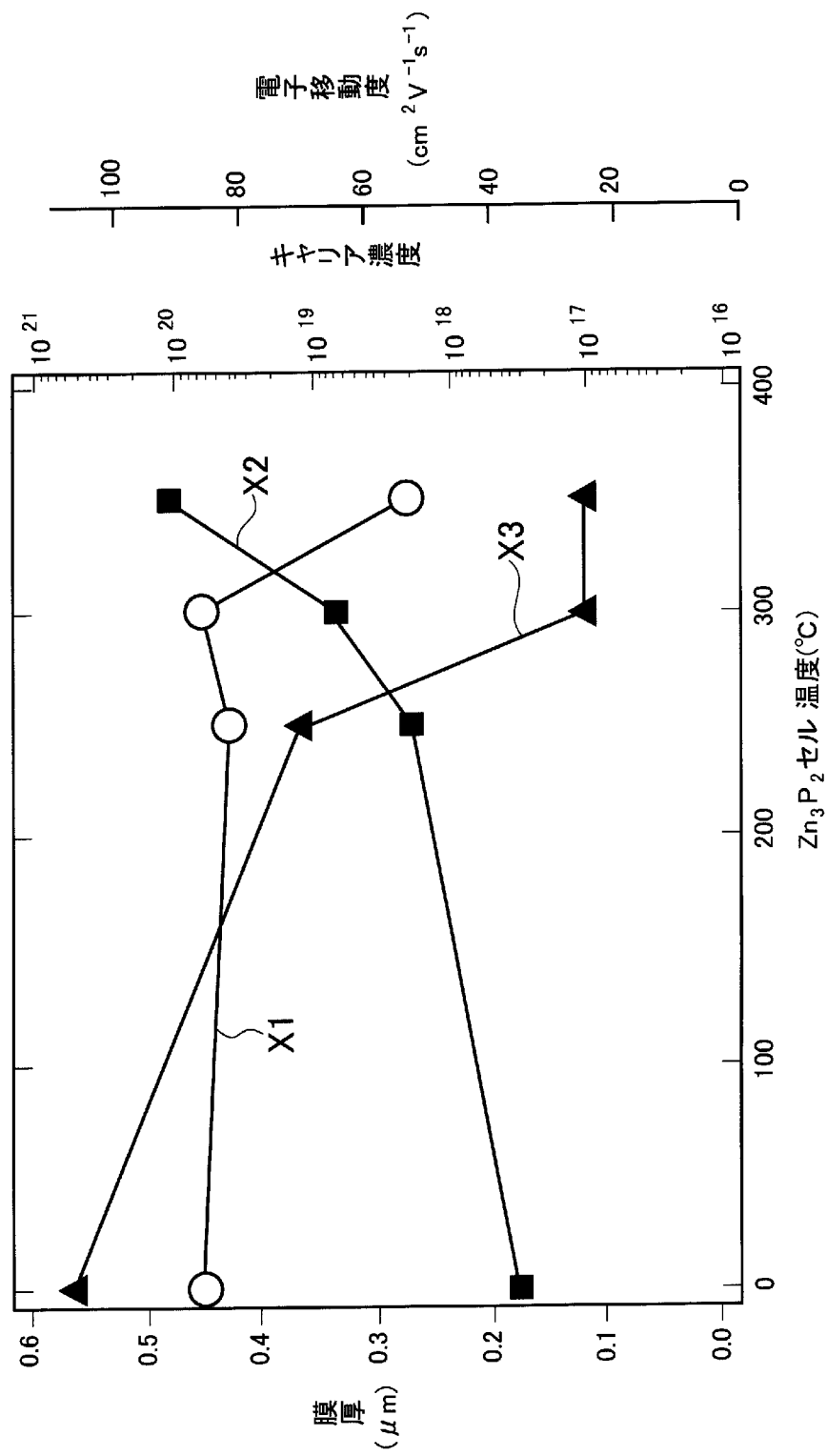
[図5]

FIG. 5



[図6]

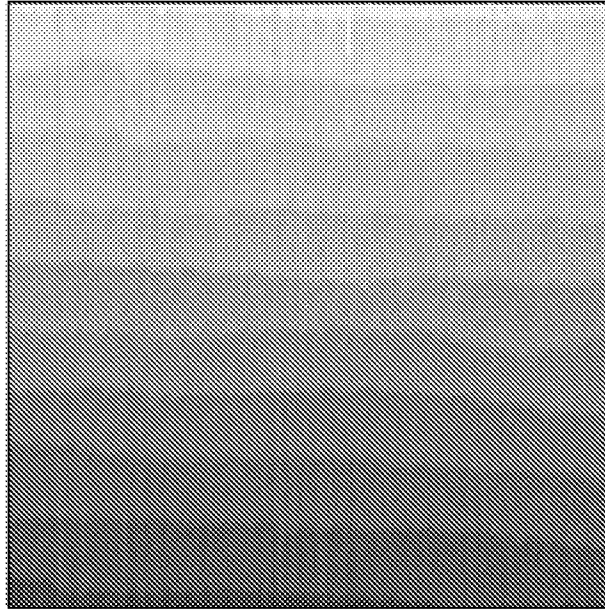
FIG. 6



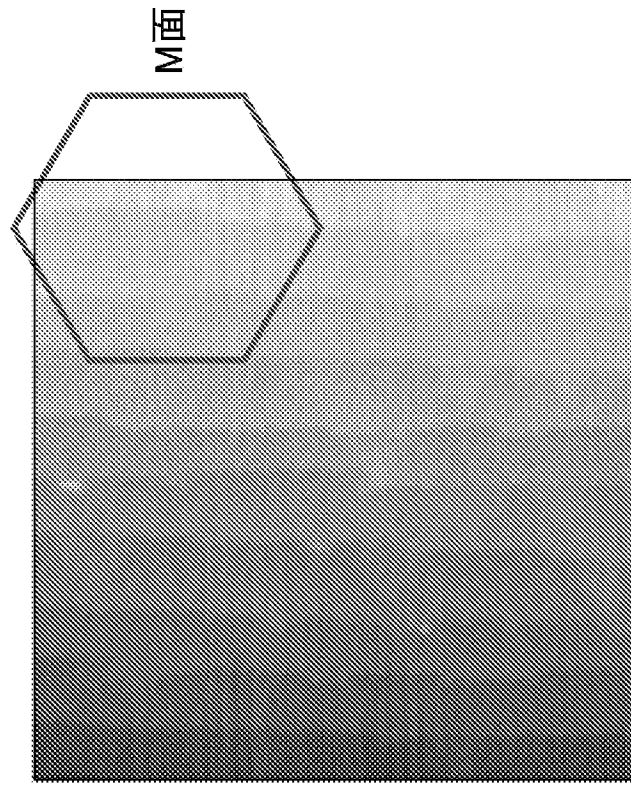
[図7]

FIG. 7

(a)



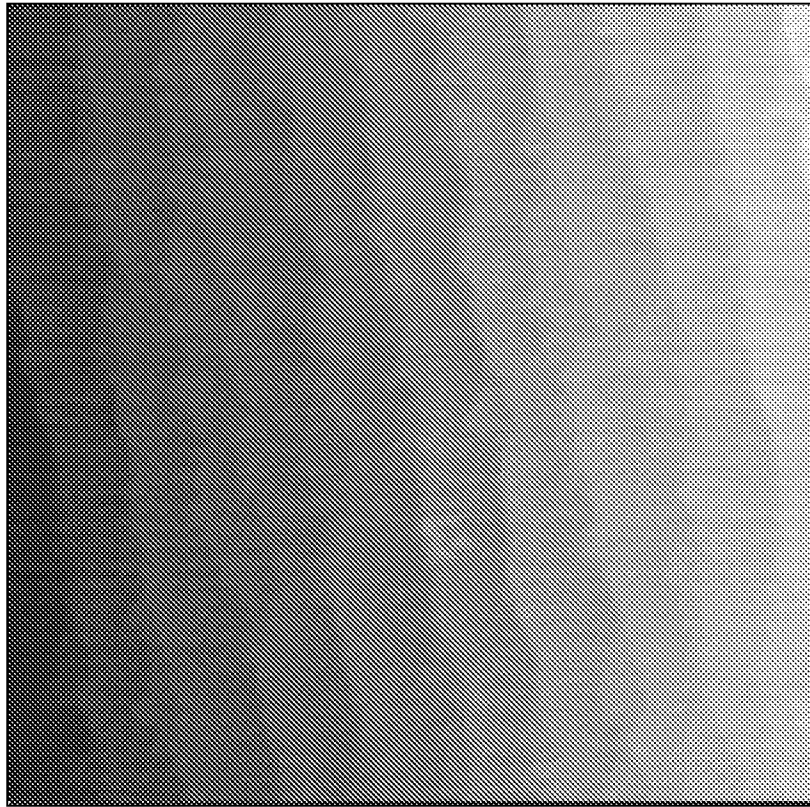
(b)



[図8]

FIG. 8

(a)



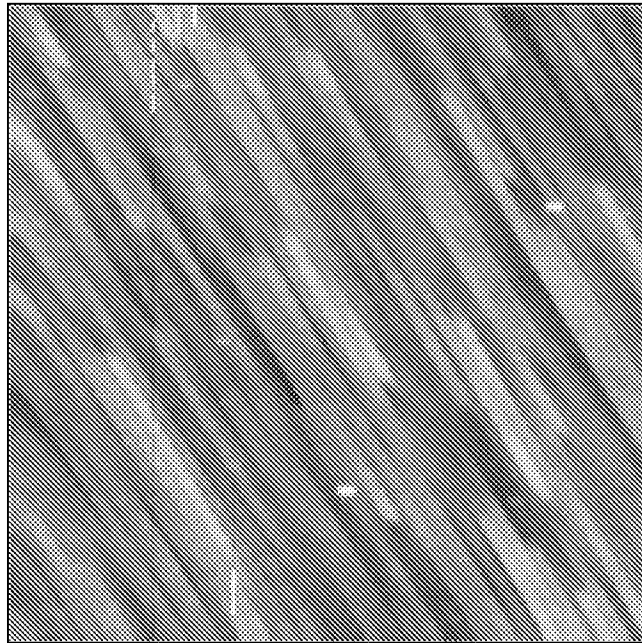
(b)



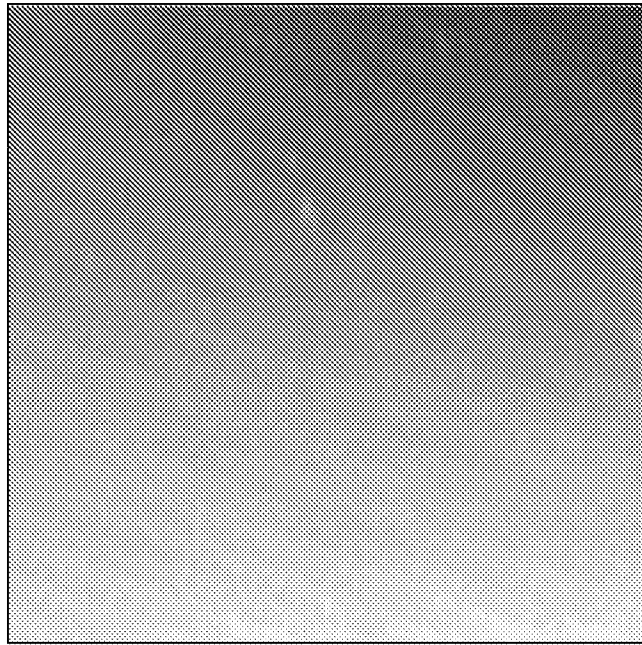
[図9]

FIG. 9

(a)

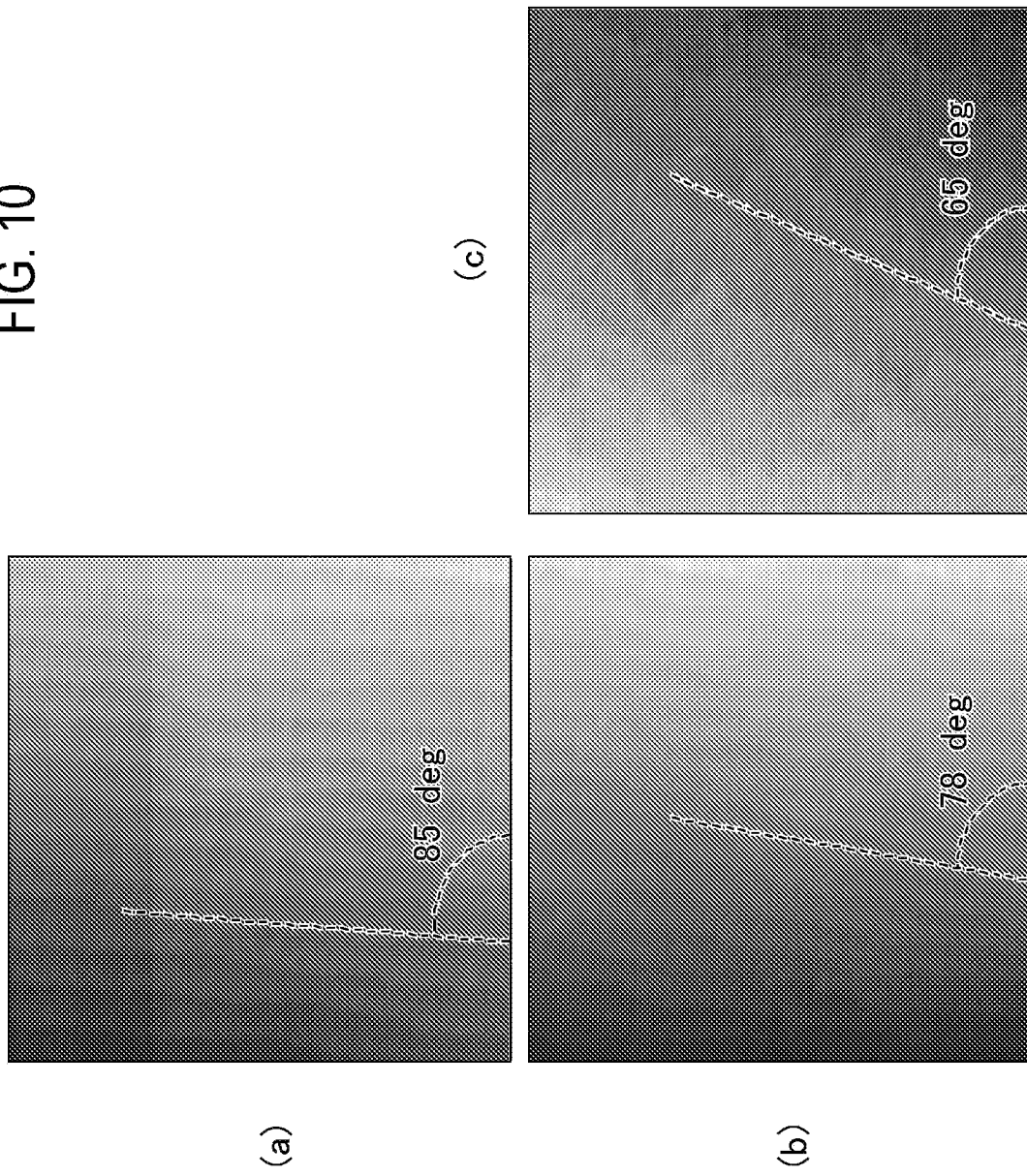


(b)



[図10]

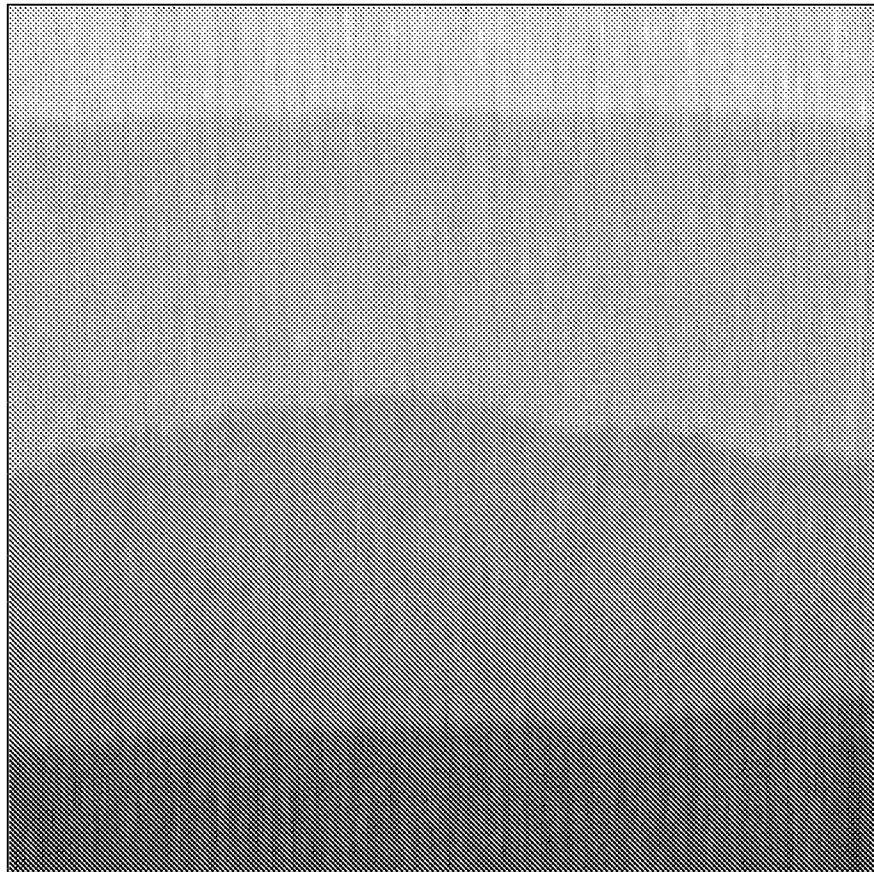
FIG. 10



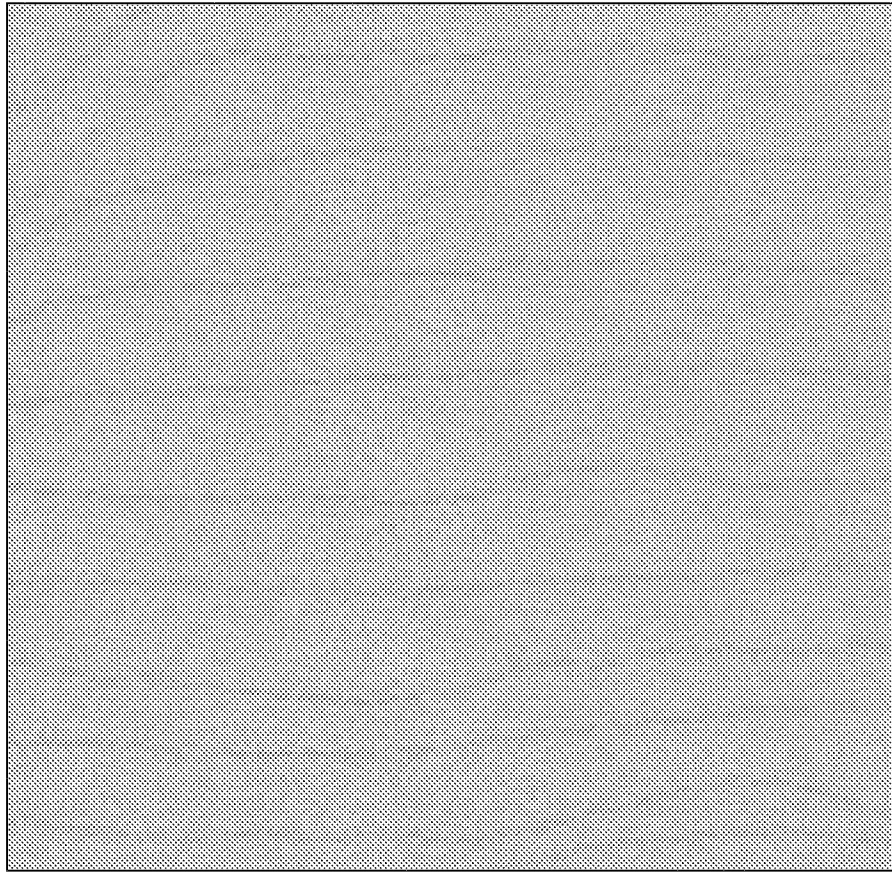
[図11]

FIG. 11

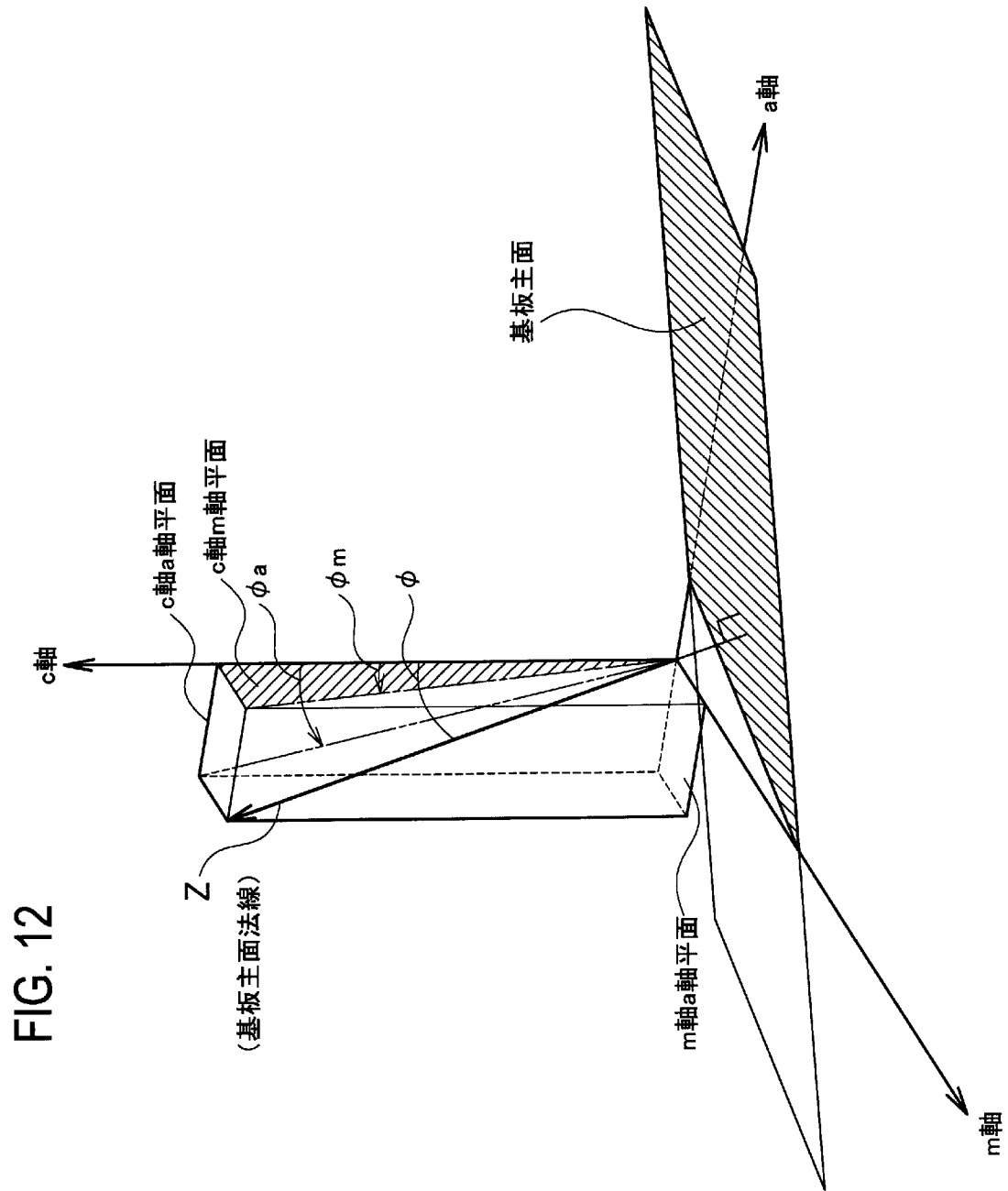
(a)



(b)

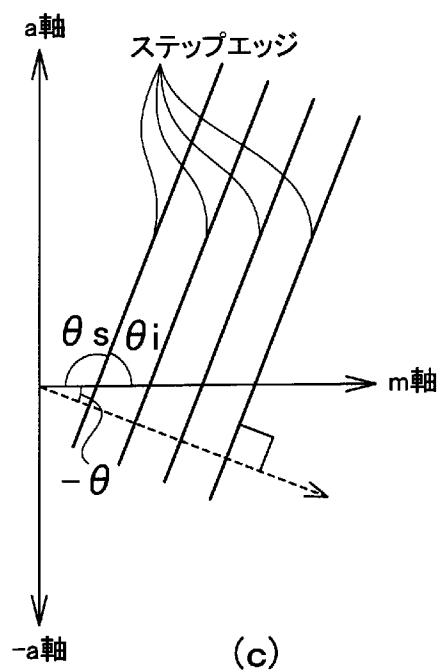
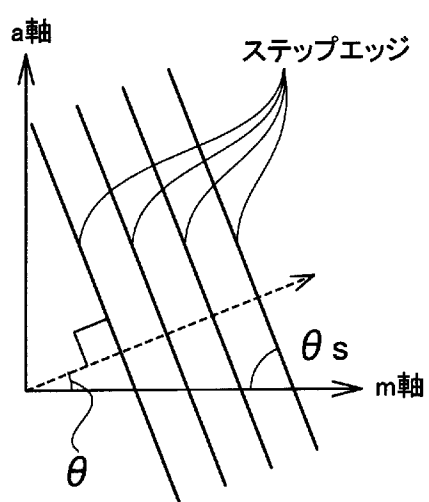
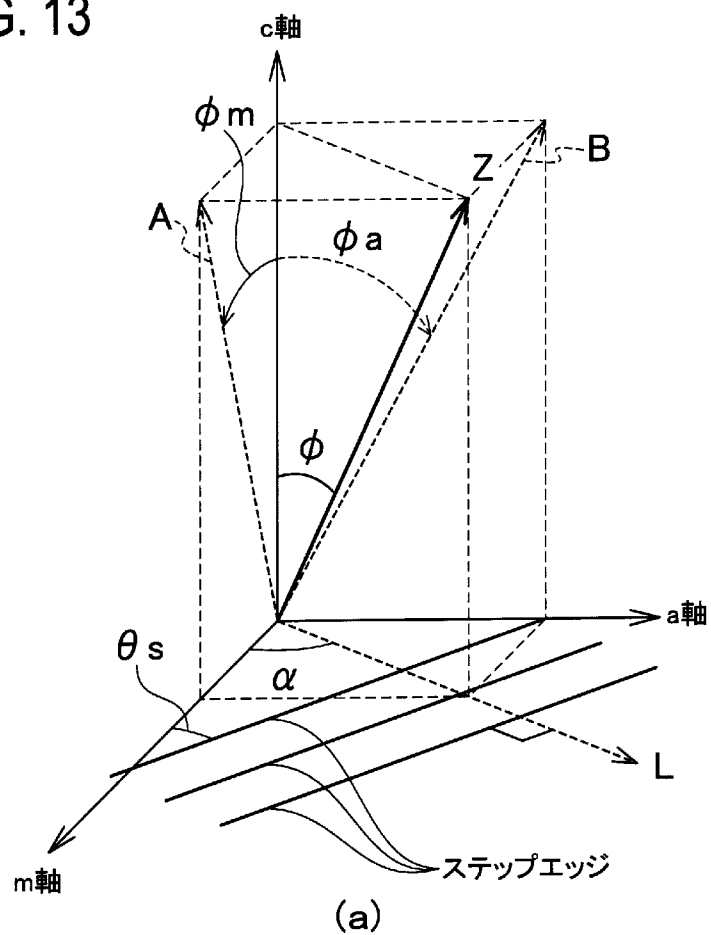


[図12]



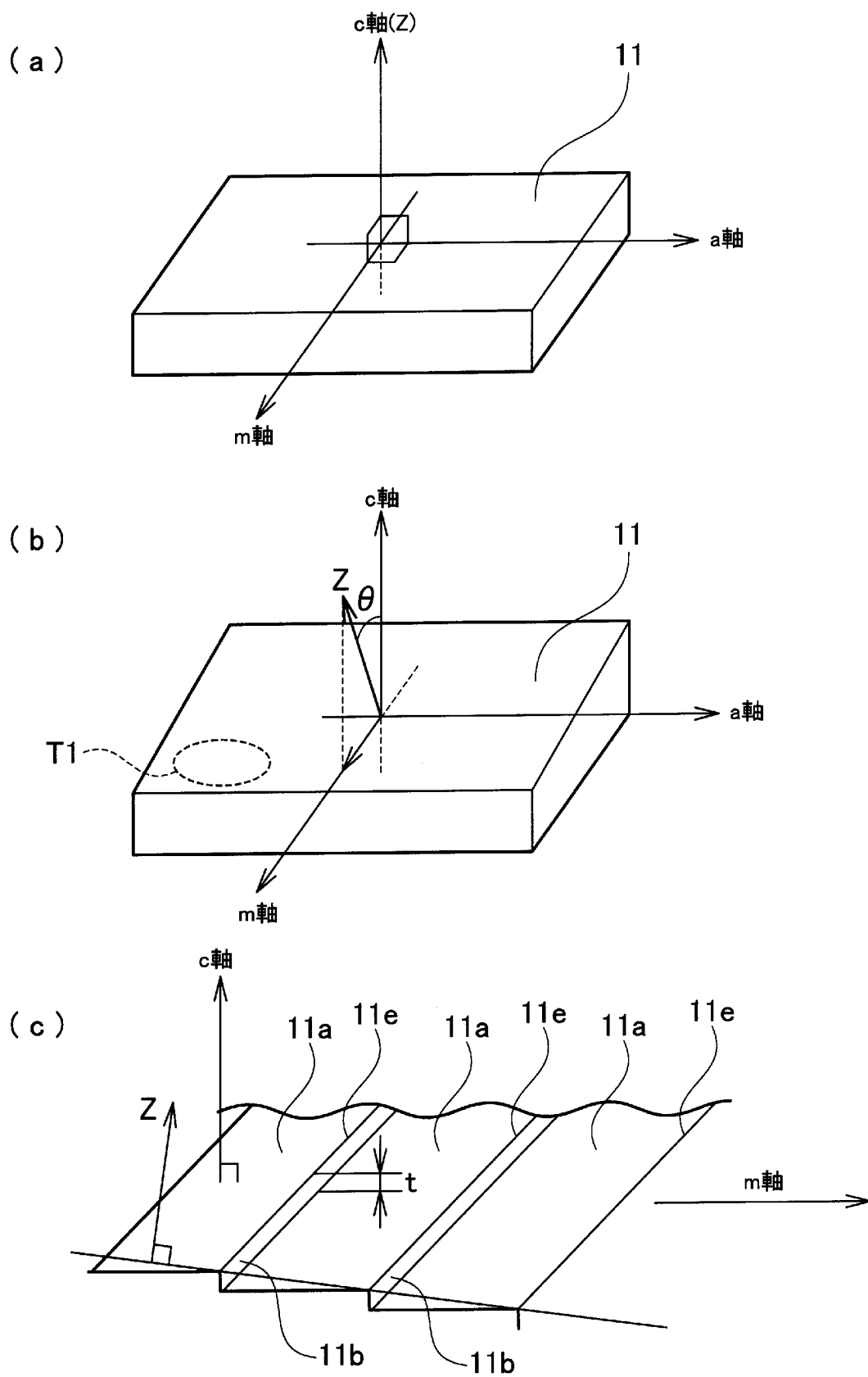
[図13]

FIG. 13



[図14]

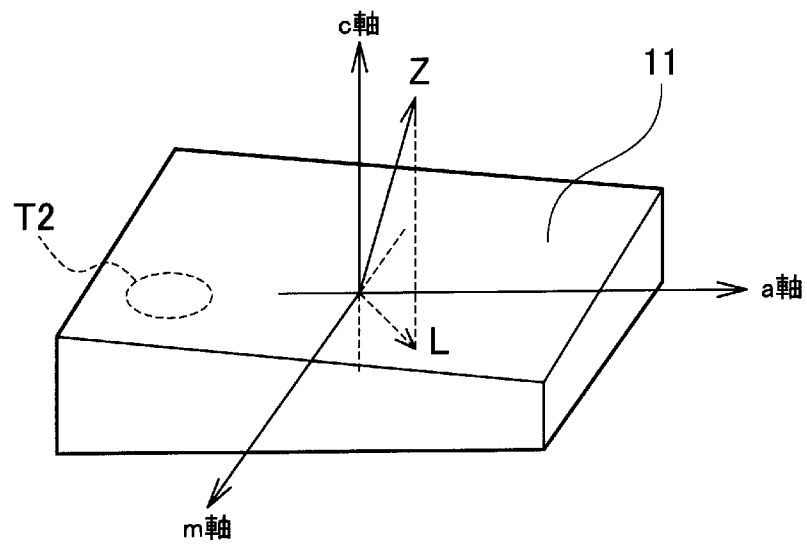
FIG. 14



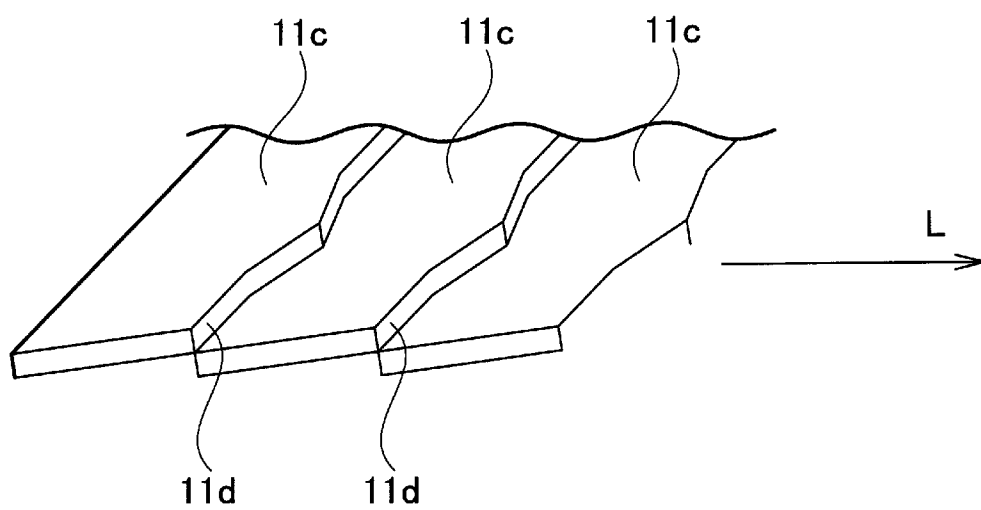
[図15]

FIG. 15

(a)

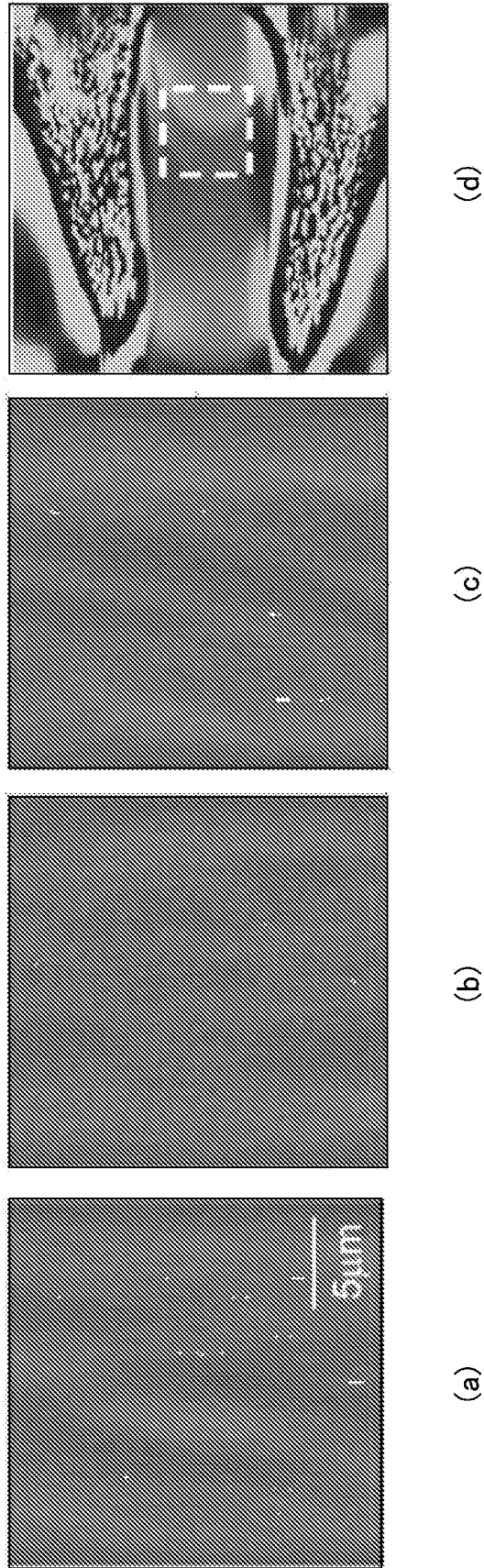


(b)



[図16]

FIG. 16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/16(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C30B23/08(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B29/16, C23C14/08, C30B23/08, H01L21/363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-247681 A (Sharp Corp.), 02 September, 2004 (02.09.04), Par. No. [0048] (Family: none)	1-6 7
X Y	JP 2007-73672 A (Citizen Tohoku Co., Ltd.), 22 March, 2007 (22.03.07), Claims 1, 5, 8 & WO 2007/029711 A1	1-6, 8, 9 7
Y	JP 11-213763 A (Hoya Corp.), 06 August, 1999 (06.08.99), Par. Nos. [0051] to [0053] (Family: none)	7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 June, 2008 (03.06.08)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2008 (17.06.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056566

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-289918 A (Sharp Corp.), 04 October, 2002 (04.10.02), Fig. 4 (Family: none)	1-9
A	JP 2005-223219 A (Tohoku University), 18 August, 2005 (18.08.05), Fig. 4 & WO 2005/076341 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B29/16(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C30B23/08(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B29/16, C23C14/08, C30B23/08, H01L21/363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-247681 A (シャープ株式会社) 2004. 09. 02, 【0 0 4 8】 (ファミリーなし)	1-6 7
X Y	JP 2007-73672 A (シチズン東北株式会社) 2007. 03. 22, 【請求項 1】, 【請求項 5】, 【請求項 8】 & WO 2007/029711 A1	1-6, 8, 9 7
Y	JP 11-213763 A (ホーヤ株式会社) 1999. 08. 06, 【0 0 5 1】 - 【0 0 5 3】 (ファミリーなし)	7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

横島 重信

4 G

3 5 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-289918 A (シャープ株式会社) 2002. 10. 04, 【図 4】 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2005-223219 A (国立大学法人東北大学) 2005. 08. 18, 【図 4】 & WO 2005/076341 A1	1 - 9